

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

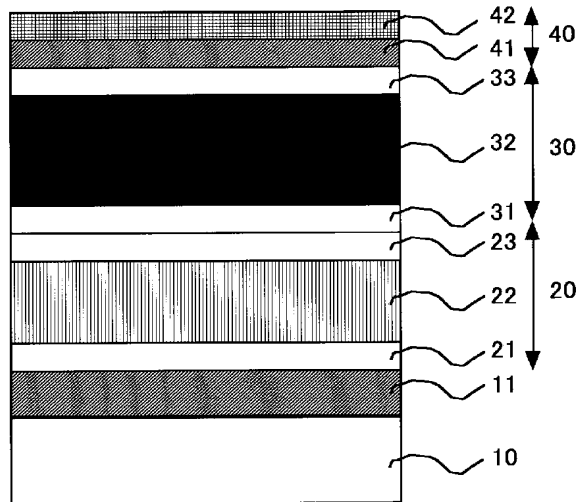
(10) 国際公開番号  
WO 2005/078154 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C23C 16/40 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001119 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 目黒智巳 (ME-  
(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005) GURO, Tomomi) [JP/JP]; 〒5200103 滋賀県大津市木の  
(25) 国際出願の言語: 日本語 岡町 2 4-7-1 O 1 Shiga (JP). 福田丞 (FUKUDA,  
(26) 国際公開の言語: 日本語 Susumu) [JP/JP]; 〒5200026 滋賀県大津市桜野町 1 丁  
(30) 優先権データ: 目 1 8-6 Shiga (JP). 山本憲治 (YAMAMOTO, Kenji)  
特願2004-038841 2004 年 2 月 16 日 (16.02.2004) JP [JP/JP]; 〒6512277 兵庫県神戸市西区美賀多台 1 丁目  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式 2-W 1 4 O 6 Hyogo (JP).  
会社力ネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒  
5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2-4 Osaka  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND PROCESS FOR PRODUCING TANDEM THIN-FILM PHOTOELECTRIC CONVERTER

(54) 発明の名称: 透明導電膜の製造方法、及びタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法



(57) Abstract: A process for easily producing with high uniformity a transparent conductive film composed mainly of zinc oxide that exhibits high transmission and low resistance and has excellent surface configuration by the use of an inexpensive dilution gas; and a process for producing a tandem thin-film photoelectric converter in which the above process is included. There is provided a process for producing a transparent conductive film, comprising, while introducing an organic zinc, a dilution gas and an oxidizer into a film forming chamber, forming a transparent conductive film composed mainly of zinc oxide on a substrate disposed in the film forming chamber, characterized in that the dilution gas is hydrogen. As hydrogen has a high thermal conductivity and is cheap, there can be provided a transparent conductive film of low cost excelling in performance.

(57) 要約: 安価な希釈ガスを用いて、高透過、低抵抗、かつ優れた表面形状を有する酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を均一性良く簡便に製造する製造方法、及びその製造方法を含むタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法を提供することを目的とする。本発明の透明導電膜の製造方法は、製膜室中に有機亜鉛、希釈ガス、および酸化剤

[続葉有]

WO 2005/078154 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

を導入し、酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を前記製膜室内に配置された基板上に形成する方法であって、前記希釈ガスが水素であることを特徴とする透明導電膜の製造方法であって、水素は熱伝導率が大きく安価であるので特性が優れかつ低コストな透明導電膜を提供することが出来る。

## 明 細 書

透明導電膜の製造方法、及びタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法  
技術分野

[0001] 本発明は高透過、低抵抗、かつ優れた表面形状を有する酸化亜鉛膜を主成分とする透明導電膜の製造方法とその製造方法を含むタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、太陽電池に代表される光電変換装置などの各種受光素子や液晶、PDP、ELなどの表示素子用透明電極用材料として、透明導電膜の重要性がますます高くなっている。

[0003] 中でも太陽電池用透明導電膜には、高い透明性と導電性、光を有効に活用するための表面凹凸形状を有することが必要である。このような透明導電膜としては、錫を微量添加（以下ドーピングと記す。また、以下微量添加された物質をドーパントと記す）した酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )や、アンチモンやフッ素をドーピングし導電性を持たせた酸化錫( $\text{SnO}_2$ )、や酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )膜などが知られている。

[0004] 酸化インジウム膜（以下ITOと呼ぶ）は導電率が高く広く用いられているが、原料であるInが希少金属であり生産量が少ないため透明導電膜の需要が増加した場合には安定供給に問題がある。また高価であるため低コスト化にも限界がある。 $\text{SnO}_2$ はITOより安価であり、また自由電子濃度が低いため高透過率の膜が得られるが、導電率が低く、耐プラズマ性が低いことが欠点である。

[0005] これに対し亜鉛は資源として豊富であり安価である。また酸化亜鉛膜は耐プラズマ性が高い、移動度が大きいいため長波長光の透過率が高いなどの特徴があることから、太陽電池用透明導電膜としても適しておりITOや $\text{SnO}_2$ の代替材料として酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜の開発が進められている。

[0006] 酸化亜鉛膜の形成方法としては、主にスパッタ法やCVD法が挙げられる。スパッタ法は抵抗率、透過率、および膜表面の形状の制御が比較的困難であり、また製造装置が高価であることから製造コストが高くなる。一方CVD法は高透過な膜が得られや

すく、膜表面の形状の制御も容易である。また、スパッタ法と比較して製造装置も安価である。

- [0007] このようなCVD法を用いた酸化亜鉛膜の製造方法は、特許文献1に開示されており、有機亜鉛あるいは酸化剤を製膜室に導入する際に用いる希釈ガスとしてAr、He、またはN<sub>2</sub>を用いている。この場合、従来開示されている技術ではAr、Heは高価であり製造コストが高くなるという問題がある。

特許文献1:特公平6-82665

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、従来技術が有していた希釈ガスが高価であるという上記の欠点を解決し、さらに高透過、低抵抗、かつ優れた表面形状を有する酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を均一性良く簡便に製造方法、及びその製造方法を含むタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法を得ることを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明の透明導電膜の製造方法は、製膜室中に有機亜鉛、希釈ガス、および酸化剤を導入し、酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を前記製膜室内に配置された基板上に形成する方法であって、前記希釈ガスが水素であることを特徴とする透明導電膜の製造方法であって、熱伝導率が大きく安価であるので特性が優れかつ低コストな透明導電膜を提供することが出来る。
- [0010] 前記有機亜鉛としてはジエチル亜鉛であることが好ましく、酸化剤との反応性が高いので製膜効率が良くなる。
- [0011] 前記酸化剤としては水であることが好ましく、拡散性および有機亜鉛との反応性が高いので製膜効率が良くなる。
- [0012] 前記製膜室に第三族元素を含む化合物を導入し、前記第三族元素が微量添加された前記酸化亜鉛膜を主成分とする透明導電膜を前記基板上に形成することが好ましく、低抵抗な透明導電膜を形成することが出来るので、薄膜光電変換装置の効率が向上する。
- [0013] 特に、前記第三族元素を含む化合物としては、ジボラン(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、及びトリメチルア

ルミニウム( $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ )から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい、分解効率が良いために、透明導電膜中にドーピングされやすいからである。

[0014] 前記基板として透明絶縁基板を用い前記透明絶縁基板上に順次積層された透明電極層、少なくとも1の非晶質シリコン系光電変換ユニット、少なくとも1の結晶質シリコン系光電変換ユニット、および裏面電極層を含むタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法であって、前記裏面電極層を形成する工程として上述した透明導電膜の製造方法を適用することが好ましく、光電変換ユニットへのダメージを与えることなく裏面電極層を形成することで、薄膜光電変換装置の効率が向上する。

[0015] また、前記基板として透明絶縁基板を用い該透明絶縁基板上に順次積層された透明電極層、少なくとも1の非晶質シリコン系光電変換ユニット、少なくとも1の結晶質シリコン系光電変換ユニット、および裏面電極層を含むタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法であって、前記透明電極層を形成する工程として上述した透明導電膜の製造方法を適用することが好ましく、透明導電膜表面に微細な凹凸を形成することが容易なので、光の散乱による光閉じこめ効果により発電効率が向上するからである。

#### 発明の効果

[0016] 本発明の透明導電膜の製造方法は、製膜室中に有機亜鉛、希釈ガス、および酸化剤を導入し、酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を前記製膜室内に配置された基板上に形成する方法であって、前記希釈ガスに水素を用いると、熱伝導率が大きく安価なガスであることから特性が優れかつ低コストな透明導電膜を提供することが出来る。

#### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]タンデム型薄膜光電変換装置の一例の積層構造を示す模式的な断面図である。

#### 符号の説明

- [0018]
- 10 透明絶縁基板
  - 11 透明電極層
  - 20 非晶質シリコン光電変換ユニット
  - 21 p層

- 22 i層
- 23 n層
- 30 結晶質シリコン光電変換ユニット
- 31 p層
- 32 i層
- 33 n層
- 40 裏面電極層
- 41 酸化亜鉛層
- 42 Ag層

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0019] 本発明者らは、上述した先行技術のように希釈ガスとして $N_2$ 等を用い、実際に透明導電膜の形成を試みた。その結果、これらのガスは熱伝導率が比較的小さいためか、基板表面温度が安定するまでの均熱時間が長くなり、従って、形成時の基板内の温度分布の均一性が悪く、結果的に、形成された透明導電膜の膜特性の面内均一性が悪いことを発見し、本発明を為すに至った。
- [0020] 本発明による酸化亜鉛膜を形成する方法においては、基板が配置された製膜室中に、有機亜鉛、希釈ガス、及び酸化剤が導入される。基板は $50^{\circ}C$ 〜 $300^{\circ}C$ の範囲に、好ましくは $100^{\circ}C$ 〜 $200^{\circ}C$ の範囲に加熱保持されていることが好ましい。
- [0021] 基板は、上記温度に変形かつ変性しなければ良く、材料としては金属、ガラス板、プラスチックなどがあるが、基板上に薄膜光電変換装置を形成する場合において光入射が基板側となる場合には透光性のガラス板やプラスチックが良い。
- [0022] 有機亜鉛とは、亜鉛と有機基が結合した2価の有機金属化合物を言う。有機亜鉛は一般に常温、常圧下では液体であるので、加熱し気化して導入する。または希釈ガスを有機亜鉛中に吹き込み蒸気圧相当分の有機亜鉛を希釈ガスと共に製膜室内に導入しても良い。
- [0023] 有機亜鉛化合物としては $R_2Zn$ (Rは有機基)で示される化合物を用いることが酸化剤との反応性が高く好ましい。ここで有機基としてはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基などが含まれるが、中でもアルキル基が反応性が高く安価であるので好まし

く、特にメチル基とエチル基が汎用性があり原料調達が容易な点で好ましい。

[0024] 酸化剤とは酸素そのもの或いは分子内において酸素原子を有し、有機金属化合物と反応し金属酸化物を生成するものを言う。本発明で用いられる酸化剤は常温・常圧で液体であるものも含まれるが、この場合も同様に、加熱し気化して導入する。又は希釈ガスを酸化剤中に吹き込み蒸気圧相当分の酸化剤を希釈ガスと共に製膜室内に導入しても良い。酸化剤としては、水、酸素、オゾン、またはアルコール、アルデヒド、ケトンなどがあるが、有機亜鉛との反応性が高く気化した場合の拡散性が良好な水が好ましい。

[0025] 希釈ガスとしては、有機亜鉛および酸化剤に対し不活性なものを用いる。希釈ガスの役割は有機亜鉛や酸化剤を希釈し反応性を制御すること、および製膜室中での原料ガスの拡散性を高めて製膜の均一性を向上する役割を果たす。本発明では、希釈ガスとしては、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスではなく水素を用いることが良質な酸化亜鉛膜を形成するのに重要である。

[0026] 本発明の製造方法で形成される酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜の膜抵抗率の制御はその膜中に第三族元素からなるドーパントを加えることで行うことができる。第三族元素からなるドーパントとは、第三族元素の水素化合物や有機化合物を言う。例えばドーパントとしてボロンを用いる場合に、第三族元素からなる化合物としてジボランを用いる。又は有機ボラン化合物でも良く、特にトリメチルボランやトリエチルボランがドーピング効率が良いので好ましい。また、ドーパントとしてアルミニウムを用いる場合は、第三族元素からなる化合物として有機アルミニウム化合物が用いられるが、特にトリメチルアルミニウムやトリエチルアルミニウムがドーピング効率が良いので好ましい。またドーパントとしてはガリウムを用いても良い。

[0027] 製膜室は、基板温調用のヒーター、ガス導入口、排気バルブ等を含んで構成されている。良好な特性を有する均一な膜を得るための製膜室内の圧力は、0.01〜3Torrであり、好ましくは0.1〜1Torrに保つことが特に好ましい。製膜室の圧力の調節は製膜室に接続される排気バルブの調整により、或いは希釈ガスである水素の量によってなされる。

[0028] 図1は本発明の透明導電膜の製造方法が適用されるタンデム型薄膜光電変換装

置の一例である。この図1を用いて対応するタンデム型薄膜光電変換装置について説明する。図1のタンデム型薄膜光電変換装置は、非晶質シリコン光電変換ユニットと結晶質シリコン光電変換ユニットとを含むシリコン系ハイブリッド型薄膜太陽電池であり、以下の方法により製造され得る。

- [0029] まず、透明絶縁基板10上に透明導電膜からなる透明電極層11を形成する。透明絶縁基板10とは、薄膜光電変換装置の光入射側に位置するために透光性のガラス板やプラスチックが良い。透明電極層としては、酸化亜鉛、酸化錫などを用いることが出来るが、酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を用いることが望ましい。何故なら酸化亜鉛は200℃以下の低温でも光閉じこめ効果を有する微細な凹凸が形成でき、かつ耐プラズマ性の高い材料であるからである。続いて透明電極層11上に非晶質シリコン光電変換ユニット20をプラズマCVD法で形成する。非晶質シリコン光電変換ユニット20はp型層21、i型層22、及びn型層23からなる。非晶質シリコン光電変換ユニット20は、約360〜800nmの光に感度を有する非晶質シリコン系材料により構成される。
- [0030] 次に、非晶質シリコン光電変換ユニット20上に、結晶質シリコン光電変換ユニット30をプラズマCVD法で形成する。結晶質シリコン光電変換ユニット30はp型層31、i型層32、及びn型層33からなる。結晶質シリコン光電変換ユニット30は、約500〜1200nmの光に感度を有する結晶質シリコン系材料により構成され、これらの2つのユニットを積層することで広範囲な波長の光を有効利用することが可能となる。さらに、結晶質シリコン光電変換ユニット30上に、裏面電極層40を形成した。裏面電極層40は酸化亜鉛層41とAg層42からなる。酸化亜鉛層41はスパッタ法やCVD法により作成されるが、シリコン層への電氣的なダメージを低減できることから、CVD法で作成することが良い。Ag層42については、スパッタリング法や蒸着法などで形成することが出来る。
- [0031] なお以下に記載する実施例で作成した酸化亜鉛を主成分とする膜の抵抗率、膜厚、透過率、及びヘイズ率は、それぞれ抵抗測定器、エリプソメーター、分光光度計、ヘイズメーターで測定した。ヘイズ率とは(拡散光透過率)/(全光線透過率)×100で表される値であり、JIS K7136に準拠する方法で測定を行った。



[0032] 上述のような実施の形態の具体的な例として、以下において、いくつかの実施例が比較例と共に説明される。

### 実施例

[0033] (比較例1)

比較例1として、透明絶縁基板上に透明導電膜として酸化亜鉛膜を形成して評価を行った。まず透明絶縁基板であるガラス基板を製膜室内に搬入し基板温度を150℃まで昇温し、さらにその温度で保持した。その後、希釈ガスであるアルゴン600sccmと、気化した水100sccmとの混合気体を製膜室内に導入し、続いて気化したジエチル亜鉛50sccmの導入も開始した。さらに、バルブ調整によりこの時の製膜室内の圧力を1Torrとした。この条件で酸化亜鉛膜をその膜厚が60nmとなるように堆積した。なお膜厚はエリプソメーターで測定した。形成された酸化亜鉛膜についてガラス基板とともに、分光光度計を用いて透過率を測定した。その結果、波長1000nmでの透過率は89%であった。

[0034] (実施例1)

実施例1においてもガラス基板上に透明導電膜として酸化亜鉛膜を形成した。ただし、希釈ガスとしてアルゴンにかえて水素が用いられていることにおいて比較例1と異なっていた。

[0035] その際、まず水素1500sccmと気化した水100sccmの混合気体を製膜室内に導入後、気化したジエチル亜鉛50sccmを導入し、バルブ調整により製膜室内の圧力を1Torrとした。この条件で酸化亜鉛膜をその膜厚が60nmとなるように堆積し、比較例1と同様に、分光光度計を用いて透過率を測定した。その結果、波長1000nmでの透過率は91%であった。比較例1と実施例1との比較により、実施例1の方が、透過率が改善している。

[0036] (比較例2)

比較例2として、ガラス基板上に透明導電膜として酸化亜鉛膜を形成し評価を行った。まずガラス基板を製膜室内に搬入し基板温度を150℃まで昇温し、さらにその温度で保持した。その後、アルゴンで5000ppmに希釈されたジボラン含有アルゴンガス700sccmと気化した水100sccmとの混合気体を製膜室内に導入後、気化したジ

エチル亜鉛50sccmの導入も開始した。さらに、バルブ調整によりこの時の製膜室内の圧力を1Torrとした。この条件で酸化亜鉛膜をその膜厚が $1.5\mu\text{m}$ となるように堆積した。なお膜厚はエリプソメーターで測定した。形成された酸化亜鉛膜について、抵抗率、ヘイズ率、透過率を、それぞれ抵抗測定器、ヘイズメーター、分光光度計を用いて測定した。その結果、抵抗率が $3\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 、ヘイズ率が19%、波長1000nmでの透過率は76%であった。

[0037] (実施例2)

実施例2においてもガラス基板上に透明導電膜として酸化亜鉛膜を形成し評価した。ただし、アルゴンにかえて水素が用いられていることにおいて比較例2と異なっていた。

[0038] その際、アルゴンで5000ppmに希釈されたジボラン含有アルゴンガス1500sccmと気化した水100sccmとの混合気体を製膜室内に導入後、気化したジエチル亜鉛50sccmの導入も開始した。さらに、バルブ調整により製膜室内の圧力を1Torrとした。この条件で酸化亜鉛膜をその膜厚が $1.5\mu\text{m}$ となるように堆積した。比較例2と同様に、形成された酸化亜鉛膜について、抵抗率、ヘイズ率、透過率を、それぞれ抵抗測定器、ヘイズメーター、分光光度計を用いて測定した。その結果、抵抗率が $9\times 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ 、ヘイズ率が20%、波長1000nmでの透過率は81%であった。

[0039] 以上の比較例2と実施例2との比較により、実施例2の方が、抵抗率が低くなり透過率も向上していることがわかる。この理由は定かでないが、水素雰囲気下で製膜することでアルゴン雰囲気下で製膜した時と比較してドーパントとしてのボロンが活性化されること、結晶粒界に過剰に存在している酸素量が低減されることなどにより、低抵抗、高透過な酸化亜鉛膜が得られたと考えられる。

[0040] (比較例3)

比較例3として、図1に対応するタンデム型薄膜光電変換装置を作成した。

[0041] まず、透明絶縁基板10上に酸化錫の透明導電膜からなる透明電極層11を形成した。続いて透明電極層11上に厚さ約300nmの非晶質シリコン光電変換ユニット20をプラズマCVD法で形成した。非晶質シリコン光電変換ユニット20はp型層21、i型層22、及びn型層23からなり、p型層21、n型層23はそれぞれ10nmの厚さに形成

した。

[0042] 次に、非晶質シリコン光電変換ユニット20上に、厚さ約 $1.4\mu\text{m}$ の結晶質シリコン光電変換ユニット30をプラズマCVD法で形成した。結晶質シリコン光電変換ユニット30はp型層31、i型層32、及びn型層33からなり、p型層31、n型層33はいずれも $10\text{nm}$ の厚さに形成した。

[0043] さらに、結晶質シリコン光電変換ユニット30上に、裏面電極層40を形成した。裏面電極層40は酸化亜鉛層41とAg層42からなり、厚さ $60\text{nm}$ の酸化亜鉛層41は、比較例1に示す条件で形成した。また酸化亜鉛層41上には厚さ $200\text{nm}$ のAg層42をスパッタリング法で形成した。

[0044] このようにして得られたタンデム型薄膜光電変換装置に $\text{AM1.5}$ の光を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の光量で照射して $25^\circ\text{C}$ での出力特性を測定したところ開放端電圧が $1.33\text{V}$ 、短絡電流密度が $11.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子が $72.0\%$ 、そして変換効率が $11.4\%$ であった。

[0045] (実施例3)

実施例3においても、図1に示されているタンデム型薄膜太陽電池を作製した。ただし、実施例3においては、酸化亜鉛層41の製膜条件においてのみ比較例3と異なっていた。その際、酸化亜鉛層41の製膜条件において、実施例1に示す条件で製膜を行った。以上のようにして形成した実施例3のタンデム型薄膜太陽電池を比較例3と同一の条件下で出力特性を測定したところ、開放端電圧が $1.35\text{V}$ 、短絡電流密度が $12.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 、曲線因子が $71\%$ 、そして変換効率が $11.9\%$ となり、比較例3と比較して性能改善がみられた。

[0046] この理由については定かではないが、酸化亜鉛層自身の電氣的、光学的特性が向上していることに加え、結晶質シリコン光電変換ユニットのn型層33の表面が水素雰囲気にも晒されるため、n型層33と酸化亜鉛層41の界面が清浄化され特性が向上したものと考えられる。

[0047] (比較例4)

比較例4として、図1に対応するタンデム型薄膜光電変換装置を作成した。

[0048] まず、透明絶縁基板10上に酸化亜鉛膜からなる透明電極層11を形成した。透明

電極層11の製膜条件としては、比較例2に示した条件で製膜を行った。

[0049] 次に、透明電極層11上には厚さ約330nmの非晶質シリコン光電変換ユニット20をプラズマCVD法で形成した。非晶質シリコン光電変換ユニット22はp型層22、i型層22、n型層23からなり、p型層21、n型層22はそれぞれ10nmの厚さとした。

[0050] さらに、非晶質シリコン光電変換ユニット20上には、厚さ約1.65  $\mu\text{m}$ の結晶質シリコン光電変換ユニット30をプラズマCVD法で作製した。結晶質シリコン光電変換ユニット30はp型層31、i型層32、n型層33からなり、p型層31、n型層33はいずれも10nmの厚さとした。

[0051] 続いて、結晶質シリコン光電変換ユニット30上には、裏面電極層40を形成した。裏面電極層40は酸化亜鉛層41とAg層42からなり、厚さ60nmの酸化亜鉛層441を、スパッタリング法で形成した。また酸化亜鉛層41上には厚さ200nmのAg層42をスパッタリング法で形成した。

[0052] このようにして得られたタンデム型薄膜光電変換装置にAM1.5の光を100mW/cm<sup>2</sup>の光量で照射して出力特性を測定したところ開放端電圧1.30V、短絡電流密度が12.4mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子が70.0%、そして変換効率が11.3%であった。

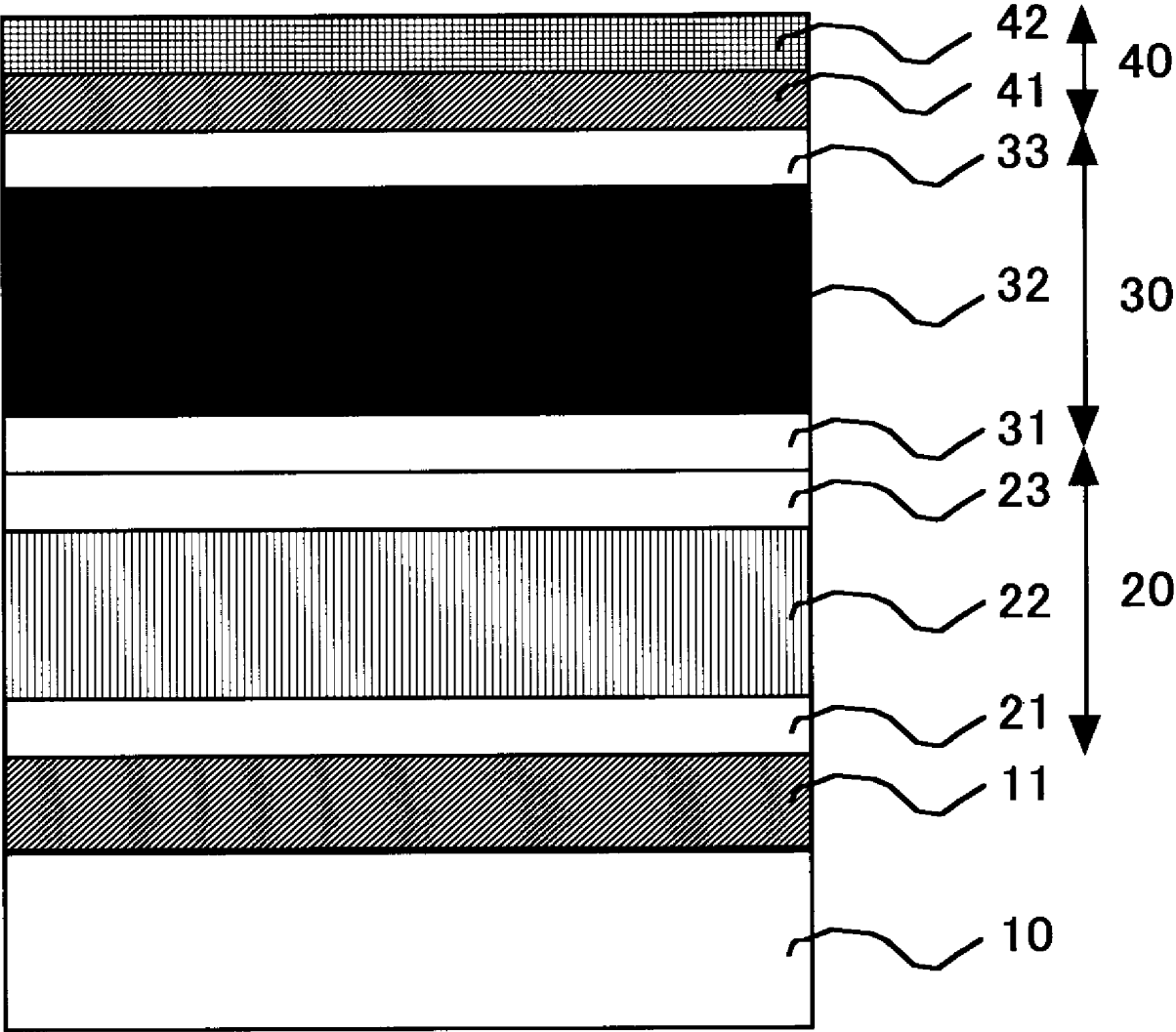
[0053] (実施例4)

実施例4においても、図1に示されているタンデム型薄膜太陽電池を作製した。ただし、実施例4においては、酸化亜鉛層11の製膜条件においてのみ比較例4と異なっていた。その際、酸化亜鉛層11の製膜条件において、実施例2に示す条件で製膜をおこなった。以上のようにして形成した実施例4のタンデム型薄膜太陽電池を比較例3と同一の条件下で出力特性を測定したところ、開放端電圧が1.30V、短絡電流密度が12.6mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子が71%、そして変換効率が11.6%となり、比較例4と比較して性能が改善した。

## 請求の範囲

- [1] 製膜室中に有機亜鉛、希釈ガス、および酸化剤を導入し、酸化亜鉛を主成分とする透明導電膜を製膜室内に配置された基板上に形成する方法であって、該希釈ガスが水素であることを特徴とする透明導電膜の製造方法。
- [2] 前記有機亜鉛がジエチル亜鉛であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜の製造方法。
- [3] 前記酸化剤が水であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜の製造方法。
- [4] 前記製膜室に第三族元素を含む化合物を導入し、該第三族元素が微量添加された前記酸化亜鉛膜を主成分とする透明導電膜を前記基板上に形成することを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜の製造方法。
- [5] 前記第三族元素を含む化合物が、ジボラン( $B_2H_6$ )、及びトリメチルアルミニウム( $(CH_3)_3Al$ )から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項4に記載の透明導電膜の製造方法。
- [6] 前記基板として透明絶縁基板を用い該透明絶縁基板上に順次積層された透明電極層、少なくとも1の非晶質シリコン系光電変換ユニット、少なくとも1の結晶質シリコン系光電変換ユニット、および裏面電極層を含むタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法であって、該裏面電極層を形成する工程に請求項1〜5の何れかに記載の透明導電膜の製造方法を含むことを特徴とするタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法。
- [7] 前記基板として透明絶縁基板を用い該透明絶縁基板上に順次積層された透明電極層、少なくとも1の非晶質シリコン系光電変換ユニット、少なくとも1の結晶質シリコン系光電変換ユニット、および裏面電極層を含むタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法であって、該透明電極層を形成する工程に請求項1〜5の何れかに記載の透明導電膜の製造方法を含むことを特徴とするタンデム型薄膜光電変換装置の製造方法。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C23C16/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> C23C16/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-7123 A (Atlantic Richfield Co.), 14 January, 1987 (14.01.87), Claims; page 3, upper left column, line 13 to page 4, lower left column, line 19 & US 4751149 A & EP 0204563 A2	1-7
Y	JP 3-237097 A (Nippon Steel Corp.), 22 October, 1991 (22.10.91), Claims; page 3, upper left column, line 3 to lower left column, line 8 (Family: none)	1-7
Y	JP 7-235505 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims; Par. Nos. [0028] to [0043] (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
19 April, 2005 (19.04.05)

Date of mailing of the international search report  
10 May, 2005 (10.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/001119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-347572 A (Kaneka Corp.) , 05 December, 2003 (05.12.03) , Claims; Par. Nos. [0025] to [0047] (Family: none)	6, 7



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C23C16/40			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> C23C16/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2005 日本国登録実用新案公報 1994-2005 日本国実用新案登録公報 1996-2005			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
WPI			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 62-7123 A (アトランティック・リッチフィールド・カンパニー), 1987.01.14, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第13行-第4頁左下欄第19行 & US 4751149 A & EP 0204563 A2	1-7	
Y	JP 3-237097 A (新日本製鐵株式会社), 1991.10.22, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第3行-左下欄第8行 (ファミリーなし)	1-7	
Y	JP 7-235505 A (松下電器産業株式会社), 1995.09.05, 特許請求の範囲, 段落【0028】-【0043】 (ファミリーなし)	1-7	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 19.04.2005		国際調査報告の発送日 10.5.2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 新居田 知生	4 G 8618
		電話番号 03-3581-1101 内線 3464	

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-347572 A(鐘淵化学工業株式会社), 2003. 12. 05, 特許請求 の範囲, 段落【0025】 - 【0047】 (ファミリーなし)	6, 7